

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241075

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

---

(51)Int.Cl.

C04B 35/495

H01G 4/12

H01G 4/30

---

(21)Application number : 08-051801

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1996

(72)Inventor : WADA NOBUYUKI  
TANAKA HIDEHIKO  
HAMACHI YUKIO  
SANO HARUNOBU

---

## (54) NONREDUCIBLE DIELECTRIC CERAMIC AND LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC PARTS USING SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain ceramic made of a sintered compact of a small grain diameter, having a structure other than a core-shell structure and excellent in temp. characteristics of its dielectric constant and characteristics in an electric field by forming a sintered compact consisting of two or more kinds of grains whose max. grain diameter and average grain diameter are a specified value each.

**SOLUTION:** This ceramic is a sintered compact consisting of two or more kinds of grains having 0.5 $\mu$ m max. grain diameter and 0.1-0.3 $\mu$ m average grain diameter. The two or more kinds of grains have a uniform compsn. and a uniform crystal system in each of the grains and have mutually different compsns. When this ceramic is formed into a laminated body of ceramic layers and a conductor made of a base metal is interposed between the layers, the objective thin laminated ceramic electronic parts of  $\leq 3\mu$ m thickness are obtd. Since many grains are piled up in the thickness direction of the layers, the reliability of the layers is improved, the quality reproducibility of the sintered compact is enhanced and superior characteristics in an electric field and superior temp. characteristics are exhibited.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3146967

[Date of registration] 12.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 4 1 0 7 5

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/495		C 0 4 B 35/00	J
H 0 1 G	4/12	3 4 9	H 0 1 G 4/12	3 4 9
	4/30	3 0 1	4/30	3 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-51801

(22) 出願日 平成8年(1996)3月8日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 和田 信之

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72) 発明者 田中 秀彦

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72) 発明者 浜地 幸生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非還元性誘電体セラミック及びそれを用いた積層セラミック電子部品

(57) 【要約】

【課題】 焼結体の粒子径の小さい、コアシェル構造でない構造を持った、誘電率の温度特性及び電界特性に優れた非還元性誘電体セラミックを提供し、さらに厚さ3  $\mu$  m以下のような薄いセラミック層からなる積層セラミック電子部品を提供する。

【解決手段】 非還元性誘電体セラミックは、最大粒子径が0.5  $\mu$  m、平均粒子径が0.1~0.3  $\mu$  mで表される複数の粒子からなる焼結体であって、前記複数の粒子は、個々の粒子内で様な組成及び結晶系を示し、かつ組成の異なる2種類以上の粒子からなる。積層セラミック電子部品は、このセラミックを誘電体層とし、卑金属を導体として構成されている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 最大粒子径が0.5  $\mu\text{m}$ 、平均粒子径が0.1～0.3  $\mu\text{m}$ で表される複数の粒子からなる焼結体であって、前記複数の粒子は、個々の粒子内で様な組成及び結晶系を示し、かつ組成の異なる2種類以上の粒子からなることを特徴とする、非還元性誘電体セラミック。

【請求項2】 前記粒子の粒界に前記粒子とは構成成分が異なる厚さ5 nm以下の粒界相が存在することを特徴とする、請求項1記載の非還元性誘電体セラミック。

【請求項3】 前記請求項1又は請求項2記載の非還元性誘電体セラミックをセラミック層の積層体とし、該積層体のセラミック層の間に卑金属からなる導体が形成されていることを特徴とする、積層セラミック電子部品。

【請求項4】 前記請求項1又は請求項2記載の非還元性誘電体セラミックをセラミック層の積層体とし、該積層体のセラミック層の間に卑金属からなる内部導体が形成されており、前記積層体の表面に、前記内部導体と電気接続する卑金属からなる外部導体が形成されていることを特徴とする、積層セラミック電子部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非還元性誘電体セラミック、及びそれを用いた積層セラミックコンデンサや多層セラミック基板などの積層セラミック電子部品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】積層セラミック電子部品の小型化及び低コスト化が進んでおり、これまでもセラミック層の薄層化及び内部電極の卑金属化が進められている。例えば、積層セラミック電子部品の1つである積層セラミックコンデンサにおいては、セラミック層の厚みは5  $\mu\text{m}$ 近くまで薄層化が進行し、内部電極もCu、Niなどが使用されているのが現状である。

【0003】ところが、このようにセラミック層が薄層化してくるとセラミック層にかかる電界が高くなり、電界による誘電率の変化が大きい誘電体では使用上問題が生じる。これを解決する誘電体として、コアシェル構造を有するセラミックが提案され使用されてきている。このコアシェル構造は、一つの焼結体粒子内において、中心部のコアと周辺部のシェルで結晶構造、組成が異なった材料であり、誘電率の電界特性、温度特性に優れた材料である。そして、このコアシェル構造は、セラミックの焼結の過程で粒子表面から必要成分を粒子内に拡散させて得ている。

【0004】又、内部電極にCuやNiを用いた場合、電極金属が酸化しない条件で焼成すると、一般にセラミック自体も還元され、絶縁性を保てなくなる。このため、還元されない誘電体材料として、たとえばチタン酸バリウムの場合では組成を化学量論比から一般式ABO

におけるAサイト側にずらしたり、又はアクセプター元素を添加するなどした非還元性材料が使用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述の通り、従来のコアシェル構造を有する誘電体は、焼結過程で粒子表面からある種の成分を拡散させて焼結させたものである。したがって、原料の粒子径を細かくすると、シェルを形成する成分が粒子の中心まで拡散してしまつてコアシェル構造を示さなくなり、コアシェル構造の特徴が失われる。現状ではコアシェル構造が得られる焼結体の粒子径は最小で1  $\mu\text{m}$ 程度である。

【0006】したがって、このようなコアシェル構造を有する誘電体を積層セラミック電子部品のセラミック層とした場合には、セラミック層の厚さが5  $\mu\text{m}$ 以下の薄層になると、層内の厚さ方向に存在する粒子の数が少なくなり、積層セラミック電子部品の信頼性が低下するという問題点を有していた。このため、積層セラミック電子部品のセラミック層の薄層化に限界があった。

【0007】そこで、本発明の目的は、焼結体の粒子径の小さい、コアシェル構造でない構造を持った、誘電率の温度特性及び電界特性に優れた非還元性誘電体セラミックを提供し、さらに厚さ3  $\mu\text{m}$ 以下のような薄いセラミック層からなる積層セラミック電子部品を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の非還元性誘電体セラミックは、最大粒子径が0.5  $\mu\text{m}$ 、平均粒子径が0.1～0.3  $\mu\text{m}$ で表される複数の粒子からなる焼結体であって、前記複数の粒子は、個々の粒子内で様な組成及び結晶系を示し、かつ組成の異なる2種類以上の粒子からなることを特徴とする。

【0009】又、本発明の非還元性誘電体セラミックは、前記粒子の粒界に前記粒子とは構成成分が異なる厚さ5 nm以下の粒界相が存在することを特徴とする。

【0010】又、本発明の積層セラミック電子部品は、前記非還元性誘電体セラミックをセラミック層の積層体とし、該積層体のセラミック層の間に卑金属からなる導体が形成されていることを特徴とする。

【0011】又、本発明の積層セラミック電子部品は、前記非還元性誘電体セラミックをセラミック層の積層体とし、該積層体のセラミック層の間に卑金属からなる内部導体が形成されており、前記積層体の表面に、前記内部導体と電気接続する卑金属からなる外部導体が形成されていることを特徴とする。

【0012】上述の通り、本発明の非還元性誘電体セラミックは、焼結体の平均粒子径が0.1～0.3  $\mu\text{m}$ と小さいため、セラミック層の厚さが5  $\mu\text{m}$ 以下のような薄層になつても、層内の厚さ方向に多くの粒子が積み重

なることになり、セラミック層の信頼性が高まる。

【0013】又、従来のコアシェル構造では、焼結によってシェル成分を拡散させ、コアとシェルの誘電率温度特性の違いを利用しているが、この温度特性の調整はシェル拡散層の厚み調整によってなされ、制御が難しい。一方本願発明のように、組成が異なり誘電率の異なる、又粒子径の小さい粒子を2種以上複合させた場合、誘電率の温度特性の調整はその容積比の調整によってなされ、焼結体の品質及び再現性が高くなる。

【0014】なお、ここで言う組成の異なるものとは、構成成分が同じでもその構成比が異なるもの、又は構成成分自体が異なるものを意味する。組成の異なる粒子を用い相互拡散及び粒子成長を抑制することで、これまでのコアシェル構造のセラミック同様の優れた電界特性及び温度特性を示す。

【0015】さらに、焼結体の粒子の粒界に、粒子とは構成成分が異なる厚さ5.0nm以下の粒界相が存在する場合には、この粒界相に電界が集中し、粒子自体にかかる電界が抑制されるため、粒子の信頼性が向上する。粒界では酸素の拡散速度が早いので、信頼性不良の要因である酸素欠陥への酸素拡散も十分に起こり、粒界に電界集中が起こっても信頼性が低下することはない。しかしながら、粒界相が5nm以上になると、粒子と比較して誘電率の低い粒界相の影響が大となり、セラミックとしての誘電率の低下が大きくなり好ましくない。

【0016】又、3個以上の粒子間に存在する、いわゆる3重点に粒界相とは構成成分が異なる相が存在しても、電界方向に対して粒子に直列に存在する確率が少ないため、誘電特性に与える影響はなく、問題ない。

【0017】そして、上記非還元性誘電体セラミックをセラミック層とし、内部導体及び外部導体に卑金属を用いることにより、導体コストの低い安価な積層セラミック電子部品が得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の非還元性誘電体セラミック及びそれを用いた積層セラミック電子部品について、積層セラミックコンデンサを例に説明する。

【0019】積層セラミックコンデンサは、図1に示すように、内部導体としての内部電極3を介在して複数枚のセラミック層としての誘電体セラミック2を積層して得られた積層体1の両端面に外部導体としての外部電極5及びニッケル、銅などのめっき被膜6、はんだ、錫などのめっき被膜7が形成され、直方体形状のチップタイ

ブとされる。

【0020】次に、この積層セラミックコンデンサの製造方法を以下に説明する。まず、チタン酸バリウムなどの主成分と特性改質などを目的とした添加剤を出発原料とし、これらを所定量秤量し湿式混合して混合粉末を得る。その後、この粉末に有機バインダと溶媒を添加してスラリー化した後、このスラリーを用いてセラミックグリーンシートを作製する。その後、このセラミックグリーンシート上に、ニッケル、銅などの卑金属からなる内部電極層を形成する。なお、内部電極層を形成する方法としては、スクリーン印刷法、蒸着法、めっき法などがある。

【0021】次に、内部電極層を形成したセラミックグリーンシートを必要枚数積層し、内部電極層を有しないセラミックグリーンシートで挟んで圧着し、積層体とする。その後、還元性雰囲気中、所定の温度で焼成し、積層体1を形成する。

【0022】次に、積層体1の両端面に、内部電極3と接続するように、外部電極5を形成する。この外部電極5の材料としては、内部電極3と同じ材料を使用することができる。又、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金、銅、銅合金などが使用可能であり、又、これらの金属粉末に $B_2O_3-SiO_2-BaO$ 系ガラス、 $Li_2O-SiO_2-BaO$ 系ガラスなどのガラスフリットを添加したものも使用されるが、積層セラミックコンデンサの使用用途、使用場所などを考慮に入れて、適当な材料が選択される。

【0023】なお、外部電極5は、通常、材料となる金属粉末ペーストを焼成後の積層体1に塗布して焼き付けることで得るが、焼成前の積層体に塗布して積層体の焼成と同時に形成してもよい。

【0024】その後、外部電極5上にニッケル、銅などのめっきを施し、めっき被膜6を形成する。最後に、このめっき被膜6の上にはんだ、錫などのめっき被膜7を形成し、チップ型の積層セラミックコンデンサを得る。

【0025】（実施例）まず、表1に示す種類と割合（モル部）の出発原料に、適当量の有機溶媒を加え、2mmφのジルコニアの粉碎メディアを有する樹脂製ポット内で混合粉碎した。なお、試料番号毎の出発原料の詳細は次の通りである。

【0026】

【表1】

10

20

30

40

試料 番号	出 発 原 料 mol部	焼成温度 (℃)	粒 径 (μm)		粒界相厚さ (nm)	
			平均	最大		
実 施 例	1	0.2 μm加水分解法BaTiO3 80 0.2 μm加水分解法Ba(Zr, Ti)O3 20 可溶性Mn化合物 Mn 0.5	1150	0.2	0.3	なし
	2	0.2 μm加水分解法BaTiO3 80 0.2 μm加水分解法SrTiO3 20 可溶性Mn化合物 Mn 0.5 可溶性Mg化合物 Mg 0.5	1200	0.2	0.3	なし
	3	0.3 μm水熱合成法SrTiO3 50 0.2 μm水熱合成法CaTiO3 50 MnCO3 0.5	1150	0.3	0.5	なし
	4	0.1 μm加水分解法BaTiO3 90 0.2 μm加水分解法Ba(Zr, Ti)O3 10 可溶性Mn化合物 Mn 0.7 可溶性Li-Ba-Si化合物 0.7	1000	0.1	0.2	0.5
	5	0.2 μm固相法Ba(Zr, Ti)O3 90 0.2 μm水熱合成法CaTiO3 10 可溶性Mg化合物 Mg 1.0 可溶性Mn化合物 Mn 0.5 Li-Ba-Si ガラス 1.0	1050	0.25	0.4	1.0
	6	0.25 μm固相法BaTiO3 65 0.3 μm水熱合成法SrTiO3 30 0.2 μm水熱合成法CaTiO3 5 可溶性Ni化合物 Ni 1.0 可溶性Mn化合物 Mn 0.5 可溶性 B-Ba-Si化合物 5.0	1000	0.3	0.4	5.0

【0027】即ち、試料番号1では、加水分解法で作製した平均粒径0.2 μmのチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) と、同じく加水分解法で作製したチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) とジルコン酸バリウム (BaZrO<sub>3</sub>) をモル比7/3で混合した後仮焼して得た平均粒径0.2 μmのチタン酸ジルコン酸バリウム {Ba(Zr, Ti)O<sub>3</sub>} と、混合粉碎時の有機溶媒に可溶のMn化合物を出発原料とした。

【0028】又、試料番号2では、加水分解法で作製した平均粒径0.2 μmのチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) と、同じく加水分解法で作製した平均粒径0.2 μmチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>) と、混合粉碎時の有機溶媒に可溶のMn化合物及びMg化合物を出発原料とした。

【0029】又、試料番号3では、水熱合成法で作製した平均粒径0.3 μmのチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>) と、同じく水熱合成法で作製した平均粒径0.2 μmのチタン酸カルシウム (CaTiO<sub>3</sub>) と、微粉碎した炭酸マンガンを出発原料とした。

【0030】又、試料番号4では、加水分解法で作製した平均粒径0.1 μmのチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) と、同じく加水分解法で作製したチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) とジルコン酸バリウム (BaZrO<sub>3</sub>) をモル比7/3で混合した後仮焼して得た平均粒径0.2 μmのチタン酸ジルコン酸バリウム {Ba(Zr, Ti)O<sub>3</sub>} と、混合粉碎時の有機溶媒に可溶のM

n化合物及びLi-Ba-Si化合物を出発原料とした。

【0031】又、試料番号5では、炭酸バリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムをBa/(Ti+Zr)のモル比が1であってTi/Zrが7/3のモル比になるように混合し仮焼した後粉碎して作製した、固相法による平均粒径0.2 μmのチタン酸ジルコン酸バリウム {Ba(Zr, Ti)O<sub>3</sub>} と、水熱合成法で作製した平均粒径0.2 μmのチタン酸カルシウム (CaTiO<sub>3</sub>) と、混合粉碎時の有機溶媒に可溶のMg化合物及びMn化合物と、微粉碎したLi-Ba-Siガラス粉末を出発原料とした。

【0032】又、試料番号6では、炭酸バリウムと酸化チタンをBa/Tiのモル比が1となるように混合し仮焼した後粉碎して作製した、固相法による平均粒径0.25 μmのチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) と、水熱合成法で作製した平均粒径0.3 μmのチタン酸ストロンチウムと、水熱合成法で作製した平均粒径0.2 μmのチタン酸カルシウム (CaTiO<sub>3</sub>) と、混合粉碎時の有機溶媒に可溶のNi化合物、Mn化合物及びB-Ba-Si化合物を出発原料とした。

【0033】なお、上記有機溶剤に可溶の化合物とは、それぞれ金属のアルコキシド、アセチルアセトネート又は金属石鹸のことである。

【0034】次に、この混合粉碎物に有機バインダを所定量添加しスラリーを作製し、ドクターブレードにより

有機フィルム上に焼成後2 $\mu$ mになるような薄層のセラミックグリーンシートを得た。

【0035】次に、得られたセラミックグリーンシート上にNiを主体とした導電層を印刷法で形成した。その後、導電層が形成されたセラミックグリーンシートを導電層が引き出される側が互い違いとなるように6枚積層し、内部電極を有しないセラミックグリーンシートに挟んで、積層体とした。

【0036】その後、この積層体をN<sub>2</sub>雰囲気中で加熱してバインダを飛ばした後、還元雰囲気中で表1に示す10 焼成温度で焼成してセラミック焼結体を得た。

【0037】そして、最後にガラスフリットを添加した\*

\*Agペーストを塗布して焼き付けて、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成して、非還元性誘電体セラミックをセラミック層とした積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0038】(比較例) まず、表2に示す種類と割合(モル部)の出発原料に、適当量の有機溶媒を加え、2mm $\phi$ のジルコニアの粉碎メディアを含む樹脂ポット内で混合粉碎した。なお、試料番号毎の出発原料の詳細は次の通りである。

【0039】

【表2】

	試料番号	出 発 原 料		焼成温度 (℃)	粒径( $\mu$ m)		粒界相厚さ (nm)
			mol部		平均	最大	
比 較 例	7	0.5 $\mu$ m水熱合成法BaTiO <sub>3</sub>	90	1200	0.5	1.0	なし
		0.2 $\mu$ m加水分解法Ba(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	10				
		可溶性Mn化合物	Mn 0.5				
		可溶性 B-Ba-Si化合物	5.0				
	8	0.1 $\mu$ m水熱合成法BaTiO <sub>3</sub>	80	1250	0.8	1.5	なし
		0.1 $\mu$ m水熱合成法Ba(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	20				
		可溶性Mn化合物	Mn 0.5				
	9	0.25 $\mu$ m固相法BaTiO <sub>3</sub>	65	1000	0.3	0.5	7.0
		0.3 $\mu$ m水熱合成法SrTiO <sub>3</sub>	30				
		0.2 $\mu$ m水熱合成法CaTiO <sub>3</sub>	5				
		可溶性Mn化合物	Mn 0.5				
		可溶性 B-Ba-Si化合物	6.0				
	10	0.2 $\mu$ m固相法Ba(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	90	1200	0.5	0.8	1.0
		0.2 $\mu$ m水熱合成法CaTiO <sub>3</sub>	10				
		可溶性Mn化合物	Mn 0.5				
		Li-Ba-Siガラス	2.0				

【0040】即ち、試料番号7では、水熱合成法で作製した平均粒径0.5 $\mu$ mのチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)と、加水分解法で作製したチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)とジルコン酸バリウム(BaZrO<sub>3</sub>)をモル比7/3で混合した後仮焼して得た平均粒径0.2 $\mu$ mのチタン酸ジルコン酸バリウム{Ba(Zr, Ti)O<sub>3</sub>}と、混合粉碎時の有機溶媒に可溶のMn化合物及びB-Ba-Si化合物を出発原料とした。

【0041】又、試料番号8では、水熱合成法で作製した平均粒径0.1 $\mu$ mのチタン酸バリウムと、水熱合成法で作製したチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)とジルコン酸バリウム(BaZrO<sub>3</sub>)をモル比7/3で混合した後仮焼して得た平均粒径0.1 $\mu$ mのチタン酸ジルコン酸バリウム{Ba(Zr, Ti)O<sub>3</sub>}と、混合粉碎時の有機溶媒に可溶のMn化合物を出発原料とした。

【0042】又、試料番号9では、炭酸バリウムと酸化チタンをBa/Tiのモル比が1になるように混合し仮焼した後粉碎して作製した、固相法による平均粒径0.25 $\mu$ mのチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)と、水熱合成法で作製した平均粒径0.3 $\mu$ mのチタン酸ストロンチウムと、水熱合成法で作製した平均粒径0.2 $\mu$ m

のチタン酸カルシウム(CaTiO<sub>3</sub>)と、混合粉碎時の有機溶媒に可溶のMn化合物及びB-Ba-Si化合物を出発原料とした。

【0043】又、試料番号10では、炭酸バリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムをBa/(Ti+Zr)のモル比が1であってTi/Zrが7/3のモル比になるように混合し仮焼した後粉碎して作製した、固相法による平均粒径0.2 $\mu$ mのチタン酸ジルコン酸バリウム{Ba(Zr, Ti)O<sub>3</sub>}と、水熱合成法で作製した平均粒径0.2 $\mu$ mのチタン酸カルシウム(CaTiO<sub>3</sub>)と、混合粉碎時の有機溶媒に可溶のMn化合物と、微粉碎したLi-Ba-Siガラス粉末を出発原料とした。

【0044】その後、表2に示す焼成温度で、その他は実施例と同様にして、非還元性誘電体セラミックをセラミック層とした積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0045】次に、得られた実施例及び比較例の各積層セラミックコンデンサについて、セラミック層の粒子及び粒界を観察した。即ち、積層セラミックコンデンサを破断して熱エッチングした面を走査型電子顕微鏡で観察

し、写真から粒子径を求めた。又、粒界を透過型電子顕微鏡で観察し、粒界相の有無とその厚みを求めた。以上の結果を表1、2に示す。

【0046】又、セラミック層の粒子及び粒界の組成を透過型分析電子顕微鏡で分析したところ、個々の粒子内では様な組成を有し、かつ組成の異なる2種類以上の粒子が確認された。又、粒子と粒界相でも構成成分が異なることが確認された。又、セラミックの粒子の構造を透過型電子顕微鏡で観察したところ、個々の粒子内ではコアシェルなどの構造を示さず様な結晶構造を有して

【0047】次に、得られた積層セラミックコンデンサ\*

	試料 番号	誘電率	誘電損失 (%)	比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	誘電率変化率 25℃基準 (%)		直流電圧(3kV/mm) バイアス時の 誘電率変化率 (%)
					85℃	125℃	
実 施 例	1	1800	3.5	12.85	-4.4	-10.5	-14.5
	2	1600	2.0	12.74	-3.5	-10.3	-14.6
	3	700	1.4	12.55	-2.6	-4.6	-7.5
	4	2100	4.0	12.97	-8.3	-14.2	-15.0
	5	2050	3.5	12.86	-8.4	-14.5	-14.5
	6	1630	3.5	12.75	-6.5	-13.0	-13.6
比 較 例	7	2800	7.4	12.96	-6.9	-30.8	-25.4
	8	2400	7.5	12.85	15.6	-40.8	-51.3
	9	550	1.5	12.85	-3.5	-12.5	-14.2
	10	1850	3.5	12.90	-7.6	-14.6	-45.5

【0049】以上の観察及び分析結果から明かなように、本発明の実施例のセラミック誘電体は、最大粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 、平均粒子径が $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ であって、個々の粒子内で様な組成及び結晶系を示し、かつ組成の異なる2種類以上の粒子からなっている。又、試料番号4～6においては、粒子とは構成成分が異なる厚さ $0.5\sim 5.0\text{nm}$ の粒界相を有している。

【0050】そして、このような構造を有する本発明の非還元性誘電体セラミックは、積層セラミックコンデンサとしたときに、 $125^\circ\text{C}$ での誘電率の変化率が15%未満と、X7R特性を満足する誘電率温度特性を示す。又、直流バイアスを印加したときの誘電率変化は20%未満と小さく良好である。

【0051】これに対して、試料番号7、8、10に示すように、平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ を超え最大粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を超えると、直流バイアスを印加したときの誘電率の変化率が20%を超えて大きくなり、好ましくない。さらに、試料番号7、8の場合は、誘電損失が5%を超えて大きくなり、温度による誘電率の変化率が15%を超えて大きくなっている。

【0052】又、試料番号9に示すように、粒界相の厚さが $5.0\text{nm}$ を超える場合は、温度による誘電率の変化率、直流バイアスを印加したときの誘電率の変化率には問題ないが、誘電率が低下するため好ましくない。

【0053】又、上記各試料について、温度 $150^\circ\text{C}$ で直流電圧18Vを1000時間連続印加する信頼性試験

\*の電気的特性を求めた。即ち、静電容量及び誘電損失を周波数1kHz、電圧1Vrms、温度 $25^\circ\text{C}$ で測定し、静電容量から誘電率を算出した。又、 $25^\circ\text{C}$ で10Vの直流電圧を印加して絶縁抵抗を測定し、比抵抗を求めた。又、温度変化に対する静電容量(即ち、誘電率)の変化率を、 $25^\circ\text{C}$ を基準とした $85^\circ\text{C}$ 及び $125^\circ\text{C}$ での変化率として求めた。さらに、 $3\text{kV/mm}$ の直流バイアスを印加したときの静電容量(即ち、誘電率)の変化率を、バイアス印加なしを基準として求めた。これらの結果を表3に示す。

【0048】

【表3】

を行なったところ、本発明の実施例品は絶縁抵抗などの特性の劣化は見られなかった。これに対して、比較例の試料番号7、8のものは、粒子径が大きいために、絶縁抵抗が劣化するものが見られ信頼性に問題があった。なお、上記実施例では、混合粉碎時に有機溶剤を使用しているため、有機溶剤に可溶性の化合物として、各金属のアルコキシド、アセチルアセトネート又は金属石鹸を用いているが、混合粉碎時に溶媒として水を用いた場合には、硝酸塩、酢酸塩、硼酸塩、塩化物などの水溶性化合物を適宜用いることができる。

【0054】又、上記実施例では還元雰囲気中で焼成しているが、空气中雰囲気中で焼成すると、セラミックの粒子成長が進行し、特に、温度による誘電率の変化率及び直流バイアス印加時の誘電率の変化率が大きくなり、好ましくない。

【0055】又、上記実施例では、外部電極としてAgを用いているが、外部電極に卑金属を用いる方が、卑金属である内部電極との電気的接合性に優れたものとなり、より好ましい。

【0056】又、上記実施例において、試料番号1、2については $\text{BaTiO}_3$ のBaとTiのモル比を化学量論比からずらした組成のものについても確認し、又、試料番号3については $\text{SrTiO}_3$ のSrとTiのモル比を化学量論比からずらした組成のものについても確認したが、共に焼結性及び焼結体特性に特に大きな差は認められなかった。



【0057】さらに、上記実施例では、積層セラミック部品が積層セラミックコンデンサの場合について示したが、多層セラミック基板などの他の積層セラミック部品の場合においても、良好な特性を示すことが確認されている。

【0058】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明に示す構造を有する非還元性誘電体セラミックは、誘電率の温度特性及び電界特性が優れる。

【0059】したがって、この非還元性誘電体セラミックを誘電体とし、この誘電体セラミックの間及び表面に 10 卑金属からなる導体を形成することにより、積層セラ

ミックコンデンサ、多層基板などの積層セラミック電子部品の小型化、低コスト化を図ることができる。

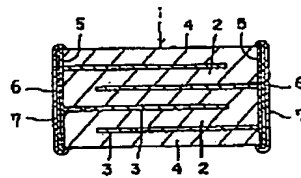
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である積層セラミックコンデンサの断面図である。

【符号の説明】

- |     |          |
|-----|----------|
| 1   | 積層体      |
| 2、4 | 誘電体セラミック |
| 3   | 内部電極     |
| 5   | 外部電極     |
| 6、7 | めっき被膜    |

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 佐野 晴信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内